

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 octobre 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/092242 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C08G 18/70, 18/08**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/000808

(22) Date de dépôt international : 31 mars 2004 (31.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/04343 8 avril 2003 (08.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-  
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 25 quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GRANIER,  
Vincent** [FR/FR]; 119 chemin de la Fée des Eaux, F-69390  
Vernaion (FR). **VARRON, Corinne** [FR/FR]; 3 rue Guil-  
loud, F-69003 Lyon (FR).

(74) Mandataires : **RICALENS, François** etc.; Rhodia Ser-  
vices, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la  
Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasi-  
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITIONS MADE FROM ISOCYANATE, METHOD FOR USE THEREOF FOR THE PRODUCTION OF ADHESIVES AND AROMATIC GLUE JOINTS THUS OBTAINED

(54) Titre : COMPOSITIONS A BASE D'ISOCYANATE, LEUR PROCÉDE D'UTILISATION POUR RÉALISER DES ADHÉSIFS ET JOINTS DE COLLE AROMATIQUE AINSI OBTENUS

(57) Abstract: The invention relates to the use of an emulsifiable isocyanate composition in adhesives. The composition comprises an isocyanate composition with a mass content of the N=C=O function from 10 % to 30 % and a viscosity of at most 1,500 mPa.s. and a detergent agent with a main component of a compound or a mixture of compounds containing phosphorous and ethylene oxide groups and an oxygen atom carrying an anion. The above is of application in the adhesive industry.

(57) Abrégé : La présente invention vise l'utilisation dans les adhésifs d'une composition émulsionnable d'isocyanate. Cette composition comporte : . une composition isocyanate d'une teneur massique en fonction N=C=O comprise entre 10% et 30% d'une viscosité au plus égale à 1 500 mPa.s. . un agent tensioactif comportant comme constituant principal un composé ou un mélange de composés porteur(s) de phosphore et de motif(s) oxyde d'éthylène et présentant un atome d'oxygène porteur d'un anion. Application à l'industrie des adhésifs.

COMPOSITIONS A BASE D'ISOCYANATE,  
LEUR PROCEDE D'UTILISATION POUR REALISER DES ADHESIFS  
ET JOINTS DE COLLE AROMATIQUE AINSI OBTENUS

5

La présente invention a pour objet des composés et des compositions à base d'isocyanate (qui peuvent être partiellement masqués, mais cela n'est pas la mise en œuvre préférée). Elle vise également leur procédé d'utilisation, leur utilisation pour réaliser des adhésifs, notamment des joints de colle ainsi obtenus. Elle concerne plus particulièrement les compositions (auto)dispersables en phase aqueuse, notamment pour coller bois et élastomère.

Pour mieux comprendre l'invention il a paru opportun de faire les rappels suivants.

Dans la présente description, les caractéristiques de granulométrie font souvent référence à des notations du type  $d_n$  où  $n$  est un nombre de 1 à 99, cette notation est bien connue dans de nombreux domaines techniques, mais est un peu plus rare en chimie, aussi peut-il être utile d'en rappeler la signification. Cette notation représente la taille de particule telle que  $n\%$  (en poids, ou plus exactement en masse, puisque le poids n'est pas une quantité de matière mais une force) des particules soit inférieur ou égal à ladite taille.

Dans la suite de la description, on utilisera l'indice de polydispersité, lequel est défini comme :

$$''I'' = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

Pendant longtemps on a utilisé largement des solvants dans l'industrie des adhésifs, toutefois l'utilisation de solvants organiques est de plus en plus souvent critiquée par les autorités en charge de la sécurité du travail, car ces solvants, ou du moins certains d'être eux, sont réputés toxiques ou chronotoxiques.

C'est une des raisons pour laquelle on essaye de développer de plus en plus des techniques qui se substituent aux techniques en milieu solvant pour pallier les inconvénients afférents aux solvants.

Pour diminuer l'utilisation de solvant organique, dont la présence est réputée toxique pour ceux qui le manipulent et néfaste pour l'environnement l'on a proposé de mettre au point des adhésifs en phase aqueuse.

Dans leur grande majorité, ce type d'adhésifs est constitué de polymère(s), le plus souvent sous la forme de dispersion, dans une phase aqueuse dont l'évaporation provoque le collage.

Toutefois, il est apparu que les propriétés d'adhérence des joints de colle obtenus par cette sorte d'adhésif pouvaient être significativement accrue par la

présence d'isocyanate dispersé dans ladite phase aqueuse. Le mécanisme de cette potentialisation n'est pas complètement élucidé.

Ainsi modifiée ces dispersions constituent une nouvelle classe d'adhésif, et sont formées d'une dispersion double dans la même phase aqueuse d'une part  
5 de polymère(s) (soluble ou le plus souvent en dispersion) et d'autre part d'isocyanate dispersé.

En général cette dispersion mixte est obtenue soit par le mélange de la phase aqueuse vectrice de polymère avec une émulsion d'isocyanate ; soit par  
10 la mise en émulsion directe de l'isocyanate dans la phase aqueuse porteuse du polymère.

C'est cette dernière technique qui est la plus désirée.

Malgré l'intérêt de cette technique, il y a peu de choix dans la palette des compositions à base d'isocyanate(s) aptes à cette utilisation et ce parce qu'ils  
15 doivent répondre à des contraintes variées et que choix des émulsifiants est critique.

Ainsi il faut que la technique de mise en émulsion de la composition isocyanate soit compatible avec le milieu vecteur du polymère pour éviter d'une  
part la réduction de la durée pendant laquelle la dispersion peut être utilisée pour le collage et d'autre part une démixtion avec éventuellement séparation de  
20 phase. Cela implique à la fois une stabilité physique des dispersions et d'autre part une certaine stabilité chimique.

En effet, usuellement lorsque l'on utilise des isocyanates non ou incomplètement masqués, sous la forme d'émulsion aqueuse, la durée pendant  
laquelle ils sont utilisables reste inférieure à quelques heures, en général une ou  
25 deux heures. Il est important d'éviter que l'emploi de nouveaux agents émulsifiant, ne se traduise par une durée de vie moindre.

Le problème est d'autant plus délicat que la diversité des polymères adhésifs utilisés est grande et que leurs caractéristiques dépendent de la surface  
à coller.

Enfin, il est fréquent que les joints de colle obtenus par adhésif en phase  
30 aqueuse, et notamment en dispersion, présentent une moindre adhérence en milieu humide.

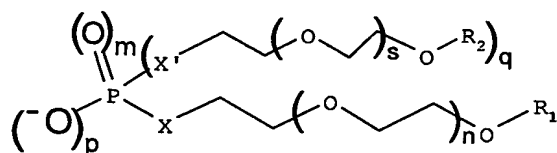
En outre beaucoup de tensioactifs sont réputés altérer la solidité du lien entre le revêtement et son support. De ce fait ils sont connus et utilisés pour  
35 défavoriser l'accrochage entre un polymère et un support.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir une composition isocyanate qui puisse être aisément émulsifié dans une grande  
palette de conditions.

Un autre but de la présente invention est de procurer une composition isocyanate qui pallie les problèmes d'adhérence en milieu humide.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen de l'utilisation dans les adhésifs d'une composition émulsionnable d'isocyanate comportant :

- une composition isocyanate d'une teneur massique en fonction  $N=C=O$  10% et 30% (bornes comprises), avantageusement de 15 à 25% (bornes comprises) d'une viscosité au plus égale à 2 500 mPa.s, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, et même à 1 200 mPa.s.
- un agent tensioactif comportant comme constituant principale un composé ou mélange de composés de formule générale :

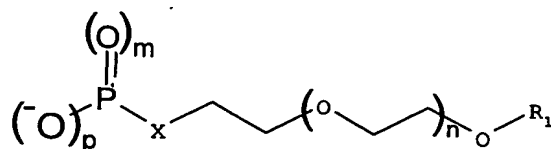


où :

- p représente un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- m représente zéro ou 1 ;
- q est choisi entre zéro et un ;
- la somme  $p + m + q$  est au plus égale à 3 ;
- la somme  $1 + p + 2m + q$  est égale à 3 ou à 5, avantageusement à 5 ;
- X est un oxygène ou une liaison simple ;
- X' est un oxygène ou une liaison simple ;
- n et s, semblables ou différents, représentent un entier choisi entre 5 et 30, avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes), où  $R_1$  et  $R_2$ , différents ou avantageusement identiques, sont choisis parmi les radicaux aryliques éventuellement substitués.

Avantageusement l'un des X et X' est oxygène, de préférence les deux sont oxygène.

Il est préférable qu'en cas de mélange de composés de formule (I), la majorité (au moins 50 %) d'entre eux en mole réponde à la formule (I) avec « q » valant 0 (c'est-à-dire monoester phosphorique ou phosphonate) pour donner la formule (II) :



avec :

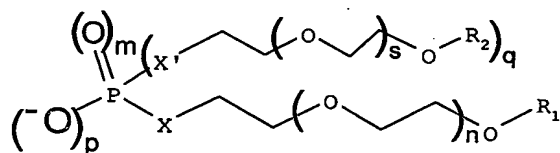
- « m » étant égal à 0 ou 1, de préférence 1
- « p » valant 2.

5 Lorsque l'on utilise un mélange de composés, les valeurs qui sont des valeurs entières pour une molécule définie deviennent des valeurs qui peuvent être fractionnaires.

Ainsi dans la formule (I), q, p, et surtout n et s, deviennent des valeurs statistiques.

10 La composition émulsionnable devient alors une composition émulsionnable d'isocyanate comportant :

- une composition isocyanate d'une teneur massique en fonction N=C=O comprise entre 15 et 25% d'une viscosité au plus égale à 1 500 mPa.s, avantageusement à 1 400 mPa.s de préférence à 1 200 mPa.s ;
- 15 • un agent tensioactif comportant comme constituant principal un composé ou mélange de composés de formule générale moyenne :



où :

- p représente une valeur entre 1 et 2 (intervalles fermés, c'est-à-dire
- 20 comprenant les bornes) ;
- m représente 0 ou 1, avantageusement 1 ;
- la somme p + m + q est égale à 3 ;
- la somme 1 + p + 2m + q est égale à 3 ou à 5, avantageusement à 5 ;
- X est un oxygène ;
- 25 - X' est un oxygène ;
- n et s ont la même valeur statistique, choisie entre 5 et 30, avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés, c'est à dire comprenant les bornes) ; où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques, sont choisis parmi les radicaux aryliques éventuellement substitués.

30 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent le plus souvent un alcoylaryle de 10 à 20 atomes de carbone, notamment un nonylphényle.

Il est à noter que le rapport statistique « q » qui est choisi dans l'intervalle fermé allant de zéro à 1, est aisément déterminé par dosage acido-basique.

Il est souhaitable alors, que « q » statistique soit au plus égal à 0,5, avantageusement à 0,3, de préférence à 0,2.

5 Dans ce cas, la formule moyenne est en nombre (nombre total de chaque type de motif ou d'atome divisé par le nombre de molécules), les proportions de chaque molécule étant mesurées par chromatographie liquide, le cas échéant, pour les molécules lourdes par perméation de gel, le cas échéant complété par la technique dite MALDITOF.

10 Ces composés sont susceptibles d'être obtenus par estérification partielle d'acides phosphorés, avantageusement phosphorique par des polyoxydes d'éthylène (à s et n motif) terminés par une fonction alcool et commencés par un phénol ( $R_1$  et  $R_2$ ), avantageusement phénol, avantageusement substitué, de préférence par une chaîne carbonée, laquelle est avantageusement alcoyle.

15 Le rapport massique entre, d'une part, lesdits composés de formule (I) (numérateur) et, d'autre part, les isocyanates à mettre en suspension, est le plus souvent au plus égal à environ 0,1, avantageusement à 0,10. Dans la présente description, le terme "environ" est employé uniquement pour mettre en exergue le fait que les valeurs données correspondent à un arrondi  
20 mathématique et que, lorsque le, ou les, chiffre(s) les plus à droite d'un nombre sont des zéros, ces zéros sont des zéros de position et non des chiffres significatifs, sauf, bien entendu, s'il en est précisé autrement.

Le rapport massique entre les isocyanates à mettre en suspension et les composés de formule (I) est avantageusement supérieur à 1%, de préférence  
25 à 2%.

Le caractère autoémulsionnable qui constitue un avantage dans ces utilisations apparaît à partir d'un rapport massique d'environ 3% en présence d'un composé émulsifiant d'autres types et d'environ 5% lorsque les composés de formule (I) représentent au moins 90% en masse de l'ensemble des  
30 tensioactifs utilisés comme émulsifiants.

Il est également souhaitable que la quantité dudit, ou desdits, composé(s) de formule (I) corresponde à une valeur comprise entre  $10^{-2}$  et 1, avantageusement entre  $5 \cdot 10^{-2}$  et 0,5 atome de phosphore par litre.

35 Ainsi le rapport massique entre, d'une part, les composés de formule (I) (numérateur) et, d'autre part, les isocyanates à mettre en suspension (dénominateur), est avantageusement au moins égal à 2%, de préférence à 4%, et au plus égal à environ 15%, de préférence à 10%, ainsi ce rapport massique est avantageusement compris entre environ 2 et 15%, de préférence entre

environ 4% et 10% (2 chiffres significatifs) ; ces intervalles sont fermés, c'est-à-dire qu'ils contiennent les bornes).

Selon la présente invention, lesdits composés peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec un ou plusieurs agents tensioactifs.

5 Ces éventuels agents tensioactifs peuvent également être choisis parmi d'autres composés ioniques [notamment sulfate ou phosphate d'aryle(s) et/ou d'alcoyle(s) (bien entendu aryle englobe notamment les alcoylaryles et alcoyle englobe notamment les aralcoyles), les aryl- ou alcoyl-phosphonate, -phosphinate, sulfonate, sel d'acide gras et/ou zwitterionique] et parmi les  
10 composés non-ioniques ceux bloqués en bout de chaîne ou non. Toutefois les composés non ioniques présentant des fonctions alcooliques sur au moins l'une des chaînes semblent avoir un effet légèrement défavorable sur l'(auto)émulsion même s'ils ont un effet favorable sur d'autres aspects de la composition ; compte tenu de cela, il est préférable que la teneur en ce type de composé représente  
15 au plus 1/3, avantageusement au plus 1/5, de préférence au plus 1/10 en masse desdits composés anioniques selon l'invention.

Le contre-cation (ou les contre cations) assurant la neutralité électrique des composés selon l'invention est avantageusement monovalent et est choisi parmi les cations minéraux et les cations organiques avantageusement non  
20 nucléophiles et par voie de conséquence de nature quaternaire ou tertiaire [notamment « oniums » de colonne V tels que phosphoniums, ammoniums (y compris amines protonées), voire de colonne VI, tels que sulfoniums, ...] et leurs mélanges, le plus souvent ammoniums, en général issus d'une amine, avantageusement tertiaire. Avantageusement, on évite que le cation organique  
25 présente un hydrogène réactif avec la fonction isocyanate. D'où la préférence vis-à-vis des amines tertiaires.

Les cations minéraux peuvent être séquestrés par des agents de transfert de phases comme les éthers couronnes

Le pKa dans l'eau des cations issu de la protonation des bases neutres  
30 (organique [ammonium ...] ou minéraux) est avantageusement au moins égal à 7, de préférence à 8, et au plus à égal à 14, de préférence à 12, plus préférentiellement à 10.

Les cations, et notamment les amines correspondant aux ammoniums (amines protonées dans ce cas), ne présentent avantageusement pas de  
35 propriété tensioactive mais il est souhaitable qu'elles présentent une bonne solubilité en tout cas suffisante pour assurer celle desdits composés présentant un groupement fonctionnel et une chaîne polyoxygénée, en phase aqueuse et ce, à la concentration d'emploi.

Les amines tertiaires, les ammoniums ou phosphoniums quaternaires présentant au plus 16, avantageusement 12 atomes, avantageusement au plus 10 atomes, de préférence au plus 8 atomes de carbone par fonction "onium" (rappelons qu'il est préféré qu'il n'y en ait qu'une par molécule) sont préférées.

5 Les amines peuvent comporter d'autres fonctions et notamment les fonctions correspondant aux fonctions des acides aminés et des fonctions éthers cycliques comme la N-méthylmorpholine, ou non. Ces autres fonctions sont avantageusement sous une forme qui ne réagit pas avec les fonctions isocyanates et n'altèrent significativement pas la solubilité en phase aqueuse.

10 Il est très souhaitable que les composés anioniques selon la présente invention soient sous une forme neutralisée telle que le pH qu'elle induit lors d'une dissolution ou d'une mise en contact dans l'eau soit au moins égal à 3, avantageusement à 4, de préférence à 5 et au plus égal à 12, avantageusement à 11, de préférence à 10.

15 Ainsi il est préférable que seules les fonctions acides fortes ou moyennes (c'est-à-dire dont le pKa est au plus égal à 4) soient neutralisées quand il y en a plus d'une. Les acidités faibles, c'est-à-dire dont le pKa est au moins égal à 5, peuvent être partiellement neutralisées.

20 Comme cela a été mentionné précédemment d'une manière plus générale, il est préférable que les composés où « q » est égal 0 soient largement majoritaires. Ainsi lorsque le phosphore est un phosphore V (c'est-à-dire  $2m + p + q = 5$ ) et que les composés du mélange sont esters, il est souhaitable d'utiliser des mélanges de monoester(s) et de diester(s) dans un rapport molaire monoester(s)/diester(s) supérieur à 2, avantageusement à 3, de préférence à 4, plus préférentiellement à 5, voire à 10.

25 Les agents émulsifiants selon l'invention, notamment les mélanges ci-dessus, peuvent en outre comporter de 1%, jusqu'à environ 20% (il est toutefois préférable que cela ne dépasse pas environ 10%), en masse d'acide phosphorique et/ou acide phosphoreux (qui seront avantageusement salifiés au moins en partie de manière à être dans les zones de pH préconisées) et de 0 à 30 5% d'esters de l'acide pyrophosphorique. Si techniquement la présence d'acide phosphoreux est possible, certains de ses dérivés sont réputés toxiques, il est donc avisé d'éviter cet acide, surtout dans les cas où il risque de se former des dérivés réputés toxiques.

35 La composition peut comporter en outre un catalyseur avantageusement latent (libérable par action des agents extérieurs, par exemple rayonnement visible ou U.V., oxygène).

Selon la présente invention, il est possible de réaliser aisément une émulsion et notamment une émulsion huile dans eau stable.

Il est certes possible d'obtenir une émulsion eau dans huile, mais une telle émulsion n'est chimiquement pas stable, les émulsions eau dans huile favorisant  
5 une décomposition dangereuse parce que parfois brutale des fonctions isocyanates. Pour éviter ce problème, il est avisé de faire l'addition de la composition isocyanate selon l'invention dans la phase aqueuse et non l'inverse.

Les phases aqueuses porteuses des polymères adhésifs présentent souvent une propriété tensioactive non négligeable. Ainsi il n'est pas rare que la  
10 composition émulsionnable d'isocyanate soit auto-émulsionnable dans la phase aqueuse porteuse du, ou des, polymère(s) adhésif(s) tandis qu'elle ne l'est pas dans de l'eau pure.

Ainsi, lorsque la concentration en agent tensioactif est basse, il peut arriver qu'il y ait une démixtion en deux dispersions (en général des émulsions) : l'une  
15 « huile dans eau » surmontée de l'autre qui est « eau dans huile ». Comme cela a été mentionné précédemment et sera développé ultérieurement, cette dernière est souvent chimiquement instable avec dégagement de gaz carbonique (bioxyde de carbone) du à l'hydrolyse de fonction isocyanate par l'eau. Cette situation peut être palliée par une agitation plus vigoureuse ou mieux par  
20 l'augmentation de la teneur en agent émulsifiant.

La teneur de composition isocyanate dans la dispersion finale varie de 1 à environ 20%, avantageusement de 2 à 15%, de préférence de 3 à 10%, (intervalles fermés, c'est-à-dire contenant les bornes).

Il est souhaitable que la composition d'isocyanate selon l'invention après  
25 mise en dispersion ou émulsion dans une phase aqueuse, présente une teneur en eau d'au plus 95%, avantageusement d'au plus 90%, de préférence d'au plus 85% et d'au moins 25%, avantageusement d'au moins 30%, de préférence au moins 35%. Il est ainsi possible d'obtenir des émulsions riches en matière solide.

La teneur en solvant représente avantageusement au plus 20% en masse, de préférence au plus 10%, plus préférentiellement au plus 5%, et même moins de 1% de la dispersion finale (c'est-à-dire prête à l'emploi pour coller).

Selon une mise en œuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, après mise en dispersion ou émulsion de la composition isocyanate, la  
35 somme des constituants du liant (c'est-à-dire des teneurs en masse du, ou des, isocyanate(s), des émulsifiants et de polymère(s) [avantageusement à fonction(s) porteuse(s) d'hydrogène réactif avec les fonctions isocyanates,

notamment polyols]), dans l'eau varie de 20%, de préférence de 30% à 60%, de préférence 50% par rapport à la totalité de la composition.

En particulier le taux de matière solide peut atteindre des valeurs au moins égale à 40%, et même à 50%, voire 60%, mais il est en général inférieur à 80%.

5 Pour revenir au problème de mise en émulsion, au cours de l'étude qui a mené à la présente invention, en particulier dans le cas des isocyanates aliphatiques (c'est-à-dire reliés au squelette hydrocarboné (c'est-à-dire contenant à la fois de l'hydrogène et du carbone) par l'intermédiaire d'un carbone saturé ( $sp^3$ ), il a été montré qu'il y avait un risque d'emballement de diverses  
10 réactions lorsque certaines proportions d'eau étaient atteintes. Aussi est-il avisé d'éviter des compositions où le rapport massique entre, d'une part, la quantité d'eau dans la phase aqueuse et, d'autre part, la somme de l'isocyanate et du tensioactif selon l'invention, est compris entre  $10^{-2}$  et  $1/2$  (0,5). Si l'on désire plus de sûreté, on évitera les rapports compris entre  $10^{-3}$  et 1. Pour empêcher tout  
15 passage dans cette zone dangereuse, il est conseillé de réaliser l'émulsion en ajoutant la composition émulsionnable d'isocyanate dans la phase aqueuse et non l'inverse.

Il est préférable d'utiliser des compositions isocyanate d'une viscosité au plus égale à 1 500 mPa.s, avantageusement à 1 200 mPa.s, de préférence  
20 1 000 mPa.s.

Au cours de l'étude qui a mené à la présente invention, il a été montré que la taille (la granulométrie) des émulsions jouait un grand rôle dans la qualité de l'adhérence finale. Plus particulièrement, est importante la polydispersité de l'émulsion de la composition isocyanate lorsque cette dernière est seule et  
25 lorsqu'elle est avec le polymère adhésif.

Ainsi il est préférable que dans le cas de l'isocyanate seul, la taille de particule  $d_{50}$  soit au plus égale à 25, de préférence à 22  $\mu$ , pour un indice de polydispersité au plus égale à 1,5, avantageusement à 1,3, de préférence à 1,1.

30 Dans le cas où l'on disperse l'isocyanate (ou plus précisément la composition émulsionnable d'isocyanate) dans la phase du polymère, la monodispersité est plus difficile à atteindre, mais les résultats des composés selon l'invention constituent un progrès significatif.

Les isocyanates visés par l'invention comporte notamment les composés détaillés ci après.

35 Ces composés peuvent avantageusement contenir les structures connues dans ce domaine par exemple les « prépolymères » issus de la condensation de polyol (Par exemple triméthylol propane) en général triol (avantageusement primaire) et surtout les plus courantes, à savoir les oligomères tels à motifs

isocyanurates (encore appelés trimères), ceux à structure urétidinedione (encore appelés dimères), des structures biuret ou allophanate ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange.

Si l'on désire abaisser fortement la teneur en solvant de la composition, notamment lorsqu'elle est sous forme d'émulsion, il est préférable d'utiliser des mélanges de ce type naturellement (c'est-à-dire sans adjonction de solvant) de basse viscosité.

Les composés présentant cette propriété sont surtout les dérivés (type isocyanurate, encore appelés trimères, des structures urétidinediones, encore appelés dimères, des structures biurets ou allophanates ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange) en partie et/ou en totalité des isocyanates aliphatiques dont les fonctions isocyanates sont reliées au squelette par l'intermédiaire de fragments éthylène [par exemple des polyméthylènediisocyanates, notamment l'hexaméthylènediisocyanate et ceux des arylènedialcoylènediisocyanates dont la fonction isocyanate est distante des noyaux aromatiques d'au moins deux carbones tels que  $(\text{OCN}[\text{CH}_2]_t\text{---}[\text{CH}_2]_u\text{---}\text{NCO})$  avec  $t$  et  $u$  supérieur à 1].

Ainsi on utilise avantageusement des composition isocyanates a) qui comportent au moins 50%, avantageusement 70%, en masse d'oligomères choisis parmi les hétéro- ou homooligomères dont au moins un des monomères est un monomère aliphatique, avantageusement dont tous les monomères sont des monomères aliphatiques choisis parmi ceux porteurs d'au moins deux fonctions isocyanates et dont le squelette, sur le trajet le plus court joignant deux fonctions isocyanates comportent au moins un enchaînement polyméthylène d'au moins deux maillons méthylène  $(\text{CH}_2)_\pi$  ( $\pi \geq 2$ ), exocyclique lorsque le monomère comporte un cycle.

On considère comme oligomères les composés présentant une masse d'au plus environ 1 600, soit pour l'hexaméthylène diisocyanate, environ au plus dix motifs diamines précurseurs de fonctions isocyanates. Dans ledit enchaînement polyméthylène d'au moins deux maillons méthylène  $(\text{CH}_2)_\pi$ ,  $\pi$  représente un entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8. Lesdits oligomères sont avantageusement choisis parmi les homooligomères d'hexaméthylène diisocyanate.

Ces composés ou mélanges ont avantageusement une viscosité au plus égale à environ 2 000 centipoises (ou milliPascal.seconde), de préférence à environ 1 500 centipoises (ou millipascal.seconde).

Lorsque ces valeurs ne sont pas atteintes, il est alors souvent utile d'amener le mélange à ces valeurs de viscosité par l'adjonction d'une quantité minimale de solvant(s) approprié(s). Lorsque l'on n'utilise pas des solvants

réactifs (voir infra), il est toutefois préférable que la quantité de solvant dans la composition isocyanate ne dépasse pas 20% en masse de la composition émulsionnable d'isocyanate, avantageusement 10%.

5 Lorsque cela est compatible avec l'application, les solvants les plus appropriés sont ce qu'il convient d'appeler des solvants réactifs (car ils ont ces deux caractéristiques).

Comme solvants réactifs, on peut citer les monomères aliphatiques di- et tri-isocyanates, voire tétra-isocyanates, de masse moléculaire au moins égale à 200 (2 chiffres significatifs), avantageusement à 250, de viscosité au plus  
10 égale à 500 mPa.s. Parmi ce type de solvant, on peut mentionner ceux dérivés d'ester d'acides diamminés, tels la lysine et l'ornithine, et notamment le LDI (Lysine Di-Isocyanate, issu d'ester de la lysine), LTI (Lysine Tri-Isocyanate, issu de l'ester de la lysine avec l'éthanolamine), et les alcanes trisubstitués tels le NTI (NonylTri-Isocyanate  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{NCO})-(\text{CH}_2)_3-\text{NCO}$ ) l'UTI (Undécyle  
15 Tri-Isocyanate  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(-\text{NCO})-(\text{CH}_2)_5-\text{NCO}$ ) quoique non développés à l'échelle industrielle les tétra-isocyanates issus d'ester double de diols [tel que glycols, propanediols (notamment le 1,3), butanediols (notamment le 1,4), pentanediols, (notamment le 1,5)], d'acides diamminés, donnent de bons résultats.

Comme solvants réactifs, on peut également citer les dimères de  
20 polyméthylène di-isocyanate éventuellement substitués sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle (à cycle urétidinedione), les bis-dimères (trimères à deux cycles urétidinediones), et leurs mélanges entre eux et, le cas échéant, avec les tris-dimères (tétramères à trois cycles urétidinediones). De tels mélanges peuvent être faits par chauffage des monomères (voir demande de brevet  
25 internationale publiée sous le n° WO99/07765).

Comme solvants réactifs, on peut également citer les monoallophanates de polyméthylènedi-isocyanate éventuellement substitués sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle (dicondensat avec un monoalcool), les deux sortes de bis-  
30 allophanates (tétracondensat avec un diol, ou de préférence tricondensat avec deux monoalcools à deux fonctions allophanates), et leurs mélanges entre deux ou les trois espèces spécifiées. Pour la synthèse de ce type de produit l'on peut se référer à la demande de brevet internationale publiée sous le n° WO 99/55756.

On peut bien évidemment utiliser des mélanges des divers types de solvant  
35 réactifs ci dessus.

En d'autres termes, on peut ajuster la viscosité de la composition isocyanate avant mélange avec l'agent d'émulsification à une valeur de, au plus égale à environ 2 500 centipoises (ou mPa.s c'est-à-dire milliPascal.seconde),

avantageusement à 2 000 mPa.s, de préférence à environ 1 500 centipoises (ou milliPascal.seconde), plus préférentiellement 1 200, encore plus préférentiellement 1 000 mPa.s, en ajoutant au moins un des composés ci-dessus ; à savoir en réalisant un coupage avec une composition isocyanate de viscosité au plus égale à 1 200 mPa.s et inférieure à la viscosité désirée (c'est-à-dire respectivement 3 000, 2 000, 1 500 et 1 000 mPa.s), avantageusement choisie parmi :

- celles comportant au moins 10% en masse d'au moins un monomère aliphatique di- et poly-isocyanate de masse moléculaire supérieure à 200, avantageusement à 250, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s ;
- celles comportant au moins 10% en masse d'au moins un dérivé à cycle urétidinedione choisi parmi les dimères et les bis-dimères de polyméthylène di-isocyanate éventuellement substitué sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s ;
- celles comportant au moins 10% en masse d'au moins un allophanate choisi parmi les monoallophanates de polyméthylènedi-isocyanate éventuellement substitués sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s ;
- celles formées par le mélange des trois types de compositions ci-dessus, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s.

Ainsi que déjà mentionnés ci-dessus, les isocyanates concernés peuvent être des mono-, di- voire poly-isocyanates. Avantageusement, ces dérivés peuvent contenir des structures de type isocyanurate, encore appelées trimères, des structures urétidinedione, encore appelées dimères, des structures biuret ou allophanate ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange. Il convient de souligner que les monomères trifonctionnel tels le LTI (Lysine Trilsocyanate) et le NTI (NonylTri-Isocyanate) sont la plupart du temps utilisés tels quel, mais peuvent être oligomérisés.

Les isocyanates monomères sont issus en général de diamines transformées en diisocyanates par carbonatation ; cette opération est dans la grande majorité des cas réalisée par l'action du phosgène ou des réactifs équivalents ; on retrouve bien évidemment les motifs diamine dans les composés issus de d'oligocondensation (par exemple dimères, trimères, allophanates, uréthannes, urées et biurets, ...). Ces monomères peuvent être notamment :

⇒ aliphatiques, y compris cycloaliphatiques et arylaliphatiques, tels que :

- comme aliphatiques simples, les polyméthylènediisocyanates monomères qui présentent des enchaînements polyméthylènes  $(CH_2)_n$  où  $n \geq 2$

représente un entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8, et notamment l'hexaméthylènediisocyanate, l'un des méthylènes pouvant être substitués par un radical méthyle ou éthyle comme c'est le cas du MPDI (Méthyl Pentaméthylène Diisocyanate) ;

- 5 • comme aliphatique partiellement "néopentylique" partiellement cyclique (cycloaliphatique) l'isophorone diisocyanate (IPDI) ;
- comme aliphatique cyclique (cycloaliphatique) diisocyanate ceux dérivés du norbornane ;
- les arylènedialcoylènediisocyanates (tels que  $\text{OCN-CH}_2\text{-}\Phi\text{-CH}_2\text{-NCO}$  dont
- 10 une partie ne présente pas de différence essentielle d'avec les aliphatiques, à savoir ceux dont la fonction isocyanate est distante des noyaux aromatiques d'au moins deux carbones tels que  $(\text{OCN-}[\text{CH}_2]_t\text{-}\Phi\text{-}[\text{CH}_2]_u\text{-NCO})$  avec t et u supérieur à 1 ;

⇒ ou encore aromatiques tels que le toluylène diisocyanate (toutefois les isocyanates aromatiques se prêtent mal à une mise en émulsion aqueuse).

15 Par fonction isocyanate aliphatique, l'on entend une fonction isocyanate portée par un carbone d'hybridation  $\text{sp}^3$ .

Les polyisocyanates préférés visés par la technique de l'invention sont ceux dans lesquels au moins une, avantageusement deux, de préférence trois des

20 conditions ci après sont remplies :

- Au moins une, avantageusement au moins deux, plus préférentiellement la totalité, des fonctions NCO sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé ( $\text{sp}^3$ ), de préférence avec au moins une, plus préférentiellement au moins deux, des sous-conditions ci- après :
- 25 - au moins un, avantageusement deux, desdits carbones saturés ( $\text{sp}^3$ ) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s), (en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes) ;
- 30 - au moins un, avantageusement deux, desdits carbones saturés ( $\text{sp}^3$ ) sont eux-mêmes portés par un carbone, avantageusement aliphatique (c'est-à-dire d'hybridation  $\text{sp}^3$ ), lui-même porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ; en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate
- 35 n'était en position dite "néopentylique".
- Tous les carbones par l'intermédiaire desquels les fonctions isocyanates sont reliées au squelette hydrocarboné, sont des carbones saturés ( $\text{sp}^3$ ), lesquels sont avantageusement en partie, de préférence en totalité, porteurs d'un

hydrogène, de préférence de deux hydrogènes ; en outre, il est avantageux que lesdits carbones saturés ( $sp^3$ ) soient au moins en partie (avantageusement 1/3, de préférence 2/3), préférablement en totalité, eux-mêmes portés par un carbone, avantageusement aliphatique (c'est-à-dire d'hybridation  $sp^3$ ), lui-même porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ; en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate n'était pas en position dite "néopentylique".

- Sont en particulier bien adaptés ceux qui présentent au moins en partie un squelette isocyanurique ou biuret (que ce squelette soit issu d'un seul ou de plusieurs monomères, voir ci-dessous) et plus précisément des structures de type isocyanurate, encore appelée trimère, des structures urétidinedione, encore appelée dimère, des structures biuret ou allophanate ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange.

Lorsque les polyisocyanates sont relativement lourds, c'est-à-dire qu'ils comportent au moins 4 fonctions isocyanates, les deux premières conditions deviennent :

- Au moins 1/3, avantageusement 2/3, des fonctions NCO sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé ( $sp^3$ ).
- Au moins 1/3, avantageusement 2/3, desdits carbones saturés ( $sp^3$ ) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s), (en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes. En outre, il est avantageux que lesdits carbones saturés ( $sp^3$ ) soient au moins en partie (avantageusement 1/3, de préférence 2/3), préférablement en totalité, eux-mêmes portés par un carbone, avantageusement aliphatique (c'est-à-dire d'hybridation  $sp^3$ ), lui-même porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ; en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate n'était en position dite "néopentylique".

Les isocyanates notamment aliphatiques peuvent réagir avec certains des composés anioniques visés par l'invention pour former des anhydrides ; ces anhydrides sont susceptibles de redonner les composés de formule (I) et dans certains cas réagissent comme des isocyanates masqués ; les réactions de formation de ces anhydrides, qui d'ailleurs peuvent être inhibées par une neutralisation complète des fonctions acides par une base forte, sont de deux types :

- soit élimination d'une molécule d'eau entre deux groupements fonctionnels anioniques et former ainsi une fonction de type E-O-E (c'est-à-dire une séquence pyrophosphorique dans le cas des phosphates) ;
- soit addition de l'hydroxyle des fonctions acides non ou mal neutralisées sur la fonction NCO pour former une fonction de séquence -NH-CO-O-E. Ces composés (anhydrides mixtes entre un acide carbamique et le groupement fonctionnel anionique) sont également visés par la présente invention.

Le premier cas correspond au cas où la première acidité a été imparfaitement neutralisée. Ces produits ont aussi d'excellentes propriétés tensioactives.

Au cours de la recherche qui a mené à la présente invention, il a pu être montré que la présence de molécules (correspondant au concept de solvant réactif) de bas poids moléculaire [c'est-à-dire au plus égale à 700 (2 chiffres significatifs), avantageusement à 600 (2 chiffres significatifs), de préférence à 500 (2 chiffres significatifs)], ne présentant ni structure hexacyclique, ni de fonction biuret, ni même uréthane, pouvait être corrélée à une bonne adhérence. De telles molécules sont des molécules ne présentant qu'au plus trois motifs diamines et sont essentiellement choisies parmi les dimères, les bis-dimères, les monoallopphanates des polyméthylène diisocyanates et les monomères trifonctionnels du type LTI et NTI.

Ainsi avantageusement l'une au moins de ces molécules est présente dans la composition isocyanate a). Au total, ces molécules de bas poids moléculaire représentent une portion allant de 5 à 25%, avantageusement de 7 à 15%, en masse de la composition isocyanate a).

Les dimères, les bis-dimères sont préférés et représentent en masse avantageusement de 5 à 20%, de préférence au moins 7%, de la composition a). La quantité de solvant dans la composition isocyanate représente avantageusement au plus 20% en masse de la composition isocyanate a), de préférence au plus 10%, plus préférentiellement au plus 1%.

Il est préférable pour des raisons de législation du travail que la quantité de monomère volatil du type hexaméthylène diisocyanate soit au plus égale à 1% en masse de la composition isocyanate a), avantageusement à 0,5%, de préférence à 0,2%, plus préférentiellement à 0,1%

Les exemples non limitatifs suivant illustrent l'invention.

**Composition émulsionnable selon la présente invention**

- La composition émulsionnable d'isocyanate selon la présente invention, été réalisée par addition d'un agent tensioactif (ou émulsifiant) de formule statistique (I) à une composition isocyanate préparée à partir d'hexaméthylène diisocyanate
- 5 trimérisé de viscosité inférieure d'au plus 1 200 mPa.s et comportant en masse :
- 8% ( $\pm 1\%$ ) de dimère vrai ;
  - 2% ( $\pm 1\%$ ) de bis-dimère ;
  - 2% ( $\pm 1\%$ ) de biuret ;
  - 55% ( $\pm 2\%$ ) de trimère vrai.
- 10 L'émulsifiant utilisé est de formule statistique (I) où :
- q représente 0,3 ;
  - s et r représentent 9, 5 ;
  - p = 1,7 ;
- 15 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont des radicaux nonylphényles.
- L'amine utilisée pour la neutralisation est la N,N-diméthylhexylamine.
- L'acide phosphorique représentent 15% en mole du phosphore présent (en d'autres termes, le phosphore de l'acide phosphorique représente 15% de la totalité du phosphore présent).
- 20 Seule, la première acidité des acides phosphorés présents a été neutralisée.
- Après addition la composition émulsionnable d'isocyanate comporte 7,5% ( $\pm 1\%$ ) en masse de dimère vrai (c'est-à-dire à un seul motif urétidinedione et deux motifs diamine) et 3,5% en masse de composé de formule (I). Elle présente une viscosité de 1 400 mPa.s. (NCO = 21,7%)

25

**Le composé Desmodur® DN**

- Il s'agit d'une composition du commerce comportant un taux élevé (au moins 70%) de trimère vrai (c'est-à-dire à un cycle isocyanurate et trois motifs diamine) et qui comporte en outre un tensioactif neutre issu de la condensation entre des
- 30 oligomères d'isocyanate et un diol qui est un copolymère d'oxydes d'éthylène (46%) et de propylène (54%). La viscosité est de 1 250 mPa.s. (NCO= 21,8%)

**La composition à base HDT (produit de trimérisation de l'hexaméthylène diisocyanate)**

- 35 L'HDT testé est le produit courant issu de la trimérisation avec moins de 2% de dimère à une viscosité de 2 400 mPa.s, auquel on a ajouté 11% du produit de formule (i) spécifié ci dessus.

Cette composition est autoémulsionnable.

Viscosité finale 4 300 mPa.s.

NCO = 19%

Pourcentage de tensioactif après addition = 10%

5

#### **Test à la spatule**

Le test à la spatule est un test qualitatif dans lequel le composé testé est prélevé du contenant au moyen de la partie plate d'une spatule et est agité dans de l'eau pendant 2 minutes. S'il reste visiblement du produit au bout de la spatule le test est négatif. Ce test d'usage est un bon indicatif de la facilité à mettre en œuvre. Tous les tests sont réalisés avec une teneur en composition isocyanate de 4% massique.

10

Les mesures de granulométrie sont réalisées avec l'appareil (HORIBA LA 910)

#### **Exemple 1 : Collage du bois - Etude comparative d'une composition selon la présente invention avec des compositions isocyanates usuelles**

15

Le polymère vinNac DPN15 est une dispersion d'homopolymère d'acétate de vinyle à 52% d'extrait sec.

Les tests sont réalisés selon la norme EN205/94-D4 ; les essais de rupture sont réalisés sur des éprouvettes maintenues pendant 7 jours à température ambiante selon la norme E 204.

20

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Isocyanate Testé	Test spatule	Isocyanate seul		VinNac DPN15		Mélange		Résistance à la rupture en Mpa sur Hêtre (fagus silvestris)
		d <sub>50</sub> médian	« l » : indice de polydispersité = d <sub>10</sub> - d <sub>90</sub> /d <sub>50</sub>	d <sub>50</sub>	« l »	d <sub>50</sub> (µm)	« l »	
Produit selon l'invention	+	22 µm	0,926	1,16 µm	12,4	1,047	0,728	14
Desmodur® DN	+	19 µm	1,6			1,158	0,984	11 Mpa
Trimère dHDT (comparatif)	-	0,09 µm	0,845			1,128	17,2	14.

**Exemple 2 : Collage d'élastomère (chaussures de sport) - Etude comparative d'une composition selon la présente invention avec des compositions isocyanates usuelles**

5 Le polymère utilisé est le dispercoll® U54 (voire notice technique en date du lundi 31 janvier 2000). Il s'agit d'une dispersion de polyuréthane à 50% de polymère sec.

Les tests sont menés selon la norme DIN EN 1392, les éprouvettes sont séchées pendant 4 jours à température ambiante (23°C), les résistances à la rupture sont mesurées selon la norme DIN 205/91.

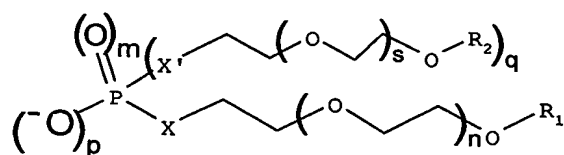
Produit testé	Test spatule	Isocyanate		Dispercoll U54		Mélange	
		d <sub>50</sub> médian	(d <sub>10</sub> - d <sub>90</sub> )/d <sub>50</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>10</sub> - d <sub>90</sub> /d <sub>50</sub>	D <sub>50</sub>	d <sub>10</sub> - d <sub>90</sub> /d <sub>50</sub>
Invention	+	22 µ	0,926	166 nm	0,48	2,8 µ	16
Desmodur DN	+	19 µ	1,6			Bipopulé 215 nm + 22 µ (19%)	92
HDT	-	0,09 µ	0,845				0,55

Produit testé	Pelage : sur CPU sec DIN EM1392	Pelage : sur NBR milieu sec		Pelage sur C-PU humide	Pelage sur NBR humide
Invention	1	0,69		0,95	0,67
Desmodur® DN	1,02	0,67		0,64	0,47
HDT	1,1	0,73		0,67	0,5
Disperscoll® U 54 seul	0,58	0,19			

## REVENUDICATIONS

- 5 1. Utilisation pour la préparation d'une émulsion pour adhésif d'une composition  
comportant pour addition successive ou simultanée une composition  
isocyanate a) d'une teneur massique en fonction  $N=C=O$  comprise entre  
10% et 30% (bornes comprises), avantageusement de 15 à 25% (bornes  
comprises) d'une viscosité au plus égale à 2 500 mPa.s, avantageusement à  
1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, plus préférentiellement à  
10 1 200 mPa.s.

- Un agent tensioactif b) comportant comme constituant principal (c'est-à-dire au moins 50% massique) un composé ou mélange de composés de formule générale moyenne :



15                      où :

- p représente une valeur entre 1 et 2 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- m représente zéro ou 1;
- la somme  $p + m + q$  est égale à 3 ;
- la somme  $1 + p + 2m + q$  est égale à 3 ou à 5, avantageusement à 5 ;
- X est un oxygène ;
- X' est un oxygène ;
- n et s, ont la même valeur statistique, choisie entre 5 et 30, avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) ; où  $R_1$  et  $R_2$ , identiques, sont choisis parmi les radicaux aryliques éventuellement substitués.
- $R_1$  et  $R_2$  représentent le plus souvent un alcoylaryle de 10 à 20 atomes de carbone.

- 30 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la viscosité est au plus égale à 2 000, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, plus préférentiellement à 1 200 mPa.s.

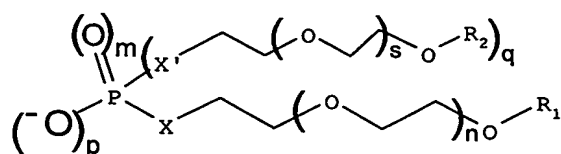
- 35 3. Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le rapport entre la masse de l'agent b) (numérateur) et la masse de la

composition a) (dénominateur) est dans l'intervalle fermé (c'est-à-dire contenant les bornes) allant de 2 à 10%, avantageusement de 3 à 7%.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la somme  $p + q$  est égale à 2.
5. Utilisation selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que ladite composition isocyanate a) comporte au moins 50%, avantageusement 70%, en masse d'oligomères choisis parmi les hétéro- ou homo-oligomères dont au moins un des monomères est un monomère aliphatique, avantageusement dont tous les monomères sont des monomères aliphatiques choisis parmi ceux porteurs d'au moins deux fonctions isocyanates et dont le squelette, sur le trajet le plus court joignant 2 fonctions isocyanate comporte au moins un enchaînement polyméthylène d'au moins 2 maillons méthylène  $(CH_2)_\pi$  ( $\pi \geq 2$ ), exocyclique lorsque le monomère comporte un cycle.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que ladite composition isocyanate a) comporte une portion de solvant réactif comportant au moins une molécule choisie parmi les dimères, les bis-dimères, les monoallophanates des polyméthylènes diisocyanates et les monomères bi tri- voire tétra-fonctionnels de masse moléculaire au moins égale à 200.
7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ladite portion représente une portion allant de 5 à 20% en masse de la composition isocyanate a).
8. Utilisation selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisée par le fait que les dimères et les bis-dimères représentent en masse avantageusement de 5 à 20%, de préférence au moins 7%, de la composition a).
9. Composition pour adhésif, caractérisée par le fait que ladite composition comporte en outre addition successive ou simultanée :
  - une composition isocyanate a) d'une teneur massique en fonction  $N=C=O$  comprise entre 10% et 30% (bornes comprises), avantageusement de 15 à 25% (bornes comprises), d'une viscosité au

plus égale à 2 500 mPa.s, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, plus préférentiellement à 1 200 mPa.s.

- un agent tensioactif b) comportant, comme constituant principal (c'est-à-dire au moins 50% massique), un composé ou mélange de composés de formule générale moyenne :



où :

- p représente une valeur entre 1 et 2 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- m représente 0 ou 1 ;
- la somme  $p + m + q$  est égale 3 ;
- la somme  $1 + p + 2m + q$  est égale à 3 ou à 5, avantageusement à 5 ;
- X est un oxygène ;
- X' est un oxygène ;
- n et s, ont la même valeur statistique, choisie entre 5 et 30, avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes), où  $R_1$  et  $R_2$ , identiques, sont choisis parmi les radicaux aryliques éventuellement substitués.
- $R_1$  et  $R_2$  représentent le plus souvent un alcoylaryle de 10 à 20 atomes de carbone.
- une phase aqueuse de pH compris entre 4 et 9, avantageusement porteuse d'un polymère adhésif en soi connu.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/000808

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7    C08G18/70    C08G18/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7    C09J    C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 745 577 A (RHONE POULENC CHIMIE) 5 September 1997 (1997-09-05) pages 4-5; claims 1-17; examples 1-12 -----	1-9
X	WO 99/10402 A (NABAVI MINOU ; REVELANT DENIS (FR); BERNARD JEAN MARIE (FR); CORBET JE) 4 March 1999 (1999-03-04) pages 13-19 page 31, line 2 - page 32; claims 31-57; example tous -----	1-9
X	FR 2 760 242 A (RHONE POULENC CHIMIE) 4 September 1998 (1998-09-04) page 8, line 30 - page 11; claim 1 page 13, line 21 - page 16, line 5; example tous ----- <div style="text-align: center;">-/--</div>	1-9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">29 September 2004</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">06/10/2004</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Dury, O</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/000808

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/05861 A (CHARRIERE EUGENIE ; GRANIER VINCENT (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 25 January 2001 (2001-01-25) page 6, line 1 - page 9, line 2; claims 13-31 page 15, line 11 - page 17, line 7; example tous -----	1-9
Y	WO 99/07765 A (CHARRIERE EUGENIE ; RANDU STEPHANE (FR); REVELANT DENIS (FR); BERNARD) 18 February 1999 (1999-02-18) cited in the application the whole document -----	1-9
Y	WO 99/55756 A (CHARRIERE EUGENIE ; REVELANT DENIS (FR); BERNARD JEAN MARIE (FR); RHON) 4 November 1999 (1999-11-04) cited in the application the whole document -----	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000808

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2745577	A	05-09-1997	FR 2745577 A1	05-09-1997
			AU 1930397 A	16-09-1997
			BR 9707712 A	06-04-1999
			CA 2247182 A1	04-09-1997
			CN 1215415 A	28-04-1999
			DE 815153 T1	06-04-2000
			EP 0815153 A1	07-01-1998
			ES 2140361 T1	01-03-2000
			WO 9731960 A1	04-09-1997
			HU 9900936 A2	28-07-1999
			JP 2000506195 T	23-05-2000
			US 2003158328 A1	21-08-2003
			US 2001021746 A1	13-09-2001
			ZA 9701768 A	28-08-1998
WO 9910402	A	04-03-1999	FR 2767836 A1	05-03-1999
			FR 2772385 A1	18-06-1999
			FR 2770846 A1	14-05-1999
			AT 242282 T	15-06-2003
			AU 757895 B2	13-03-2003
			AU 9079798 A	16-03-1999
			BR 9812031 A	26-09-2000
			CA 2303133 A1	04-03-1999
			DE 69815358 D1	10-07-2003
			DE 69815358 T2	29-04-2004
			EP 1007579 A1	14-06-2000
			ES 2205540 T3	01-05-2004
			WO 9910402 A1	04-03-1999
			US 2003149168 A1	07-08-2003
			ZA 9807725 A	28-02-2000
FR 2760242	A	04-09-1998	FR 2760242 A1	04-09-1998
			AU 6736298 A	18-09-1998
			BR 9807630 A	22-02-2000
			CA 2281643 A1	03-09-1998
			CZ 9903082 A3	15-12-1999
			EP 0963391 A1	15-12-1999
			WO 9838231 A1	03-09-1998
			JP 2001518128 T	09-10-2001
			PL 335367 A1	25-04-2000
			US 6528610 B1	04-03-2003
WO 0105861	A	25-01-2001	FR 2797204 A1	09-02-2001
			AU 6578100 A	05-02-2001
			WO 0105861 A1	25-01-2001
WO 9907765	A	18-02-1999	FR 2767328 A1	19-02-1999
			FR 2779142 A1	03-12-1999
			AU 757808 B2	06-03-2003
			AU 9075898 A	01-03-1999
			BR 9811904 A	15-08-2000
			CA 2301071 A1	18-02-1999
			EP 1003802 A1	31-05-2000
			WO 9907765 A1	18-02-1999
			US 2004106762 A1	03-06-2004
			ZA 9807209 A	14-02-2000
WO 9955756	A	04-11-1999	FR 2777894 A1	29-10-1999

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000808

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9955756	A	AU 769531 B2	29-01-2004
		AU 3425499 A	16-11-1999
		BR 9909873 A	19-12-2000
		CA 2326235 A1	04-11-1999
		EP 1073686 A1	07-02-2001
		WO 9955756 A1	04-11-1999
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2004/000808

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08G18/70 C08G18/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09J C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 745 577 A (RHONE POULENC CHIMIE) 5 septembre 1997 (1997-09-05) pages 4-5; revendications 1-17; exemples 1-12	1-9
X	WO 99/10402 A (NABAVI MINOU ; REVELANT DENIS (FR); BERNARD JEAN MARIE (FR); CORBET JE) 4 mars 1999 (1999-03-04) pages 13-19 page 31, ligne 2 - page 32; revendications 31-57; exemple tous	1-9
X	FR 2 760 242 A (RHONE POULENC CHIMIE) 4 septembre 1998 (1998-09-04) page 8, ligne 30 - page 11; revendication 1 page 13, ligne 21 - page 16, ligne 5; exemple tous	1-9
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Dury, 0

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000808

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 01/05861 A (CHARRIERE EUGENIE ; GRANIER VINCENT (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR))  25 janvier 2001 (2001-01-25)  page 6, ligne 1 - page 9, ligne 2;  revendications 13-31  page 15, ligne 11 - page 17, ligne 7;  exemple tous</p>	1-9
Y	<p>-----  WO 99/07765 A (CHARRIERE EUGENIE ; RANDU STEPHANE (FR); REVELANT DENIS (FR); BERNARD) 18 février 1999 (1999-02-18)  cité dans la demande  le document en entier</p>	1-9
Y	<p>-----  WO 99/55756 A (CHARRIERE EUGENIE ; REVELANT DENIS (FR); BERNARD JEAN MARIE (FR); RHON) 4 novembre 1999 (1999-11-04)  cité dans la demande  le document en entier</p> <p>-----</p>	1-9

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000808

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2745577	A	05-09-1997	FR 2745577 A1	05-09-1997
			AU 1930397 A	16-09-1997
			BR 9707712 A	06-04-1999
			CA 2247182 A1	04-09-1997
			CN 1215415 A	28-04-1999
			DE 815153 T1	06-04-2000
			EP 0815153 A1	07-01-1998
			ES 2140361 T1	01-03-2000
			WO 9731960 A1	04-09-1997
			HU 9900936 A2	28-07-1999
			JP 2000506195 T	23-05-2000
			US 2003158328 A1	21-08-2003
			US 2001021746 A1	13-09-2001
			ZA 9701768 A	28-08-1998
WO 9910402	A	04-03-1999	FR 2767836 A1	05-03-1999
			FR 2772385 A1	18-06-1999
			FR 2770846 A1	14-05-1999
			AT 242282 T	15-06-2003
			AU 757895 B2	13-03-2003
			AU 9079798 A	16-03-1999
			BR 9812031 A	26-09-2000
			CA 2303133 A1	04-03-1999
			DE 69815358 D1	10-07-2003
			DE 69815358 T2	29-04-2004
			EP 1007579 A1	14-06-2000
			ES 2205540 T3	01-05-2004
			WO 9910402 A1	04-03-1999
			US 2003149168 A1	07-08-2003
			ZA 9807725 A	28-02-2000
FR 2760242	A	04-09-1998	FR 2760242 A1	04-09-1998
			AU 6736298 A	18-09-1998
			BR 9807630 A	22-02-2000
			CA 2281643 A1	03-09-1998
			CZ 9903082 A3	15-12-1999
			EP 0963391 A1	15-12-1999
			WO 9838231 A1	03-09-1998
			JP 2001518128 T	09-10-2001
			PL 335367 A1	25-04-2000
			US 6528610 B1	04-03-2003
WO 0105861	A	25-01-2001	FR 2797204 A1	09-02-2001
			AU 6578100 A	05-02-2001
			WO 0105861 A1	25-01-2001
WO 9907765	A	18-02-1999	FR 2767328 A1	19-02-1999
			FR 2779142 A1	03-12-1999
			AU 757808 B2	06-03-2003
			AU 9075898 A	01-03-1999
			BR 9811904 A	15-08-2000
			CA 2301071 A1	18-02-1999
			EP 1003802 A1	31-05-2000
			WO 9907765 A1	18-02-1999
			US 2004106762 A1	03-06-2004
			ZA 9807209 A	14-02-2000
WO 9955756	A	04-11-1999	FR 2777894 A1	29-10-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/000808

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9955756	A	AU 769531 B2	29-01-2004
		AU 3425499 A	16-11-1999
		BR 9909873 A	19-12-2000
		CA 2326235 A1	04-11-1999
		EP 1073686 A1	07-02-2001
		WO 9955756 A1	04-11-1999